

## LOS INDICADORES DE ADSORCIÓN EN EL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

Discurso de Recepción en la  
Sesión del 21 de Mayo de 1936  
por el Dr. R. PORTILLO

Señor Presidente.  
Señores Académicos.

Hay momentos de nuestra vida tan hondamente sentidos, que rara vez el tiempo consigue atenuar o desvanecer. En este instante, en que gracias a vuestra bondad me encuentro entre vosotros, paso por uno de ellos y él me revive otro grande e imborrable, que debo también a esta docta Academia.

Hace muchos años, cuando aún esta vieja Corporación ostentaba el título de Real Colegio de Farmacéuticos, tuve la suerte inmerecida de obtener en uno de sus Certámenes un premio a un modesto trabajo personal, con el que, apenas abandonadas las aulas universitarias, iniciaba mi insignificante labor de oscuro obrero de la Ciencia. Lo que aquello significó para mí, sólo lo comprenderán los que saben cuánto vale un estímulo en los albores de una vocación, sentida con vehemencia y seguida sin titubeos.

Bastante tiempo ha transcurrido desde entonces y en él, aunque alejado del ejercicio profesional diario, no lo estuve tanto que no haya sentido muy de cerca sus inquietudes. En la Facultad de Farmacia -alma mater de nuestra profesión- donde desde aquéllos días se ha desenvuelto mi actividad, no he cesado de laborar en la empresa que mi vocación me impuso. Algunas de mis modestas aportaciones científicas han visto la luz en vuestros Anales, y en más de una ocasión esta Tribuna me ha acogido generosa. Desde tiempo, pues, estoy vinculado a vosotros por deudas que nunca podré cancelar.

Al presentarme ante vosotros hoy, que culminais conmigo vuestras generosidades de siempre, hubiera querido presentaros un trabajo interesante, original y de gran valor científico, pero en mi modesta e insignificante obra personal no he encontrado nada digno de vuestra consideración, por eso he preferido traeros un trabajo de conjunto, sobre una cuestión moderna, que presenta, a mi juicio, gran interés para el farmacéutico

y que tiene además el aliciente, por tratarse de una conquista relativamente reciente del análisis químico, de mostrar un vasto campo de investigación apenas explorado.

«Los indicadores de adsorción en el análisis volumétrico» es el tema elegido y a él paso contando con vuestro beneplácito.

**1. Principio del método.-** Entre los diversos métodos de que se hace uso para determinar el punto final de una reacción en volumetrías de precipitación, es uno de ellos el que consiste en el empleo de ciertas materias colorantes, que al ser fijadas por la combinación insoluble formada, cambian de color tan pronto se alcanza el punto de equivalencia.

Este método se llama de los indicadores de adsorción, según la afortunada denominación dada por Kolthoff (1) a tales materias colorantes, porque su manera de actuar, como hemos de ver muy pronto, queda reducida en esencia a un fenómeno de acción de superficie. La introducción en la práctica analítica de estos indicadores es relativamente reciente, pues fueron propuestos en el año 1923 por Fajans y Hassel (2) a consecuencia de unas investigaciones del primero, sobre las variaciones que en sus propiedades ópticas experimentan los sistemas electrónicos de los iones por la acción perturbadora de otros iones vecinos, aun cuando ya muchos años antes se había observado la influencia que ciertos colorantes ejercen, por ejemplo, en la sensibilización de las placas fotográficas, al ser adsorbidos por los haluros de plata.

Para darse cuenta en qué consiste el método y cuán distinta es la manera de proceder de estos indicadores a los otros que se emplean en determinaciones análogas, describiremos el siguiente ensayo especialmente demostrativo. En dos grandes vasos de precipitados de capacidad adecuada, se colocan 500 c.c. de agua destilada, y en cada uno de ellos cinco gotas de una disolución de eosinato sódico al 0,5 por ciento; a esta dilución el eosinato sódico está completamente dissociado en iones, de modo que las soluciones presentan el color amarillo rojizo y la fluorescencia verde propios de los iones de eosina libres. Si se añade en uno de los vasos sirviendo el otro como testigo, 10 gotas de una solución normal de nitrato de plata, no se observa ninguna variación en el color de la solución, lo que prueba que el eosinato de plata formado, difícilmente soluble, permanece sin embargo a dilución tan grande, disuelto y dissociado. Añadamos ahora a esta solución, mediante una bureta, una gota de una solución normal de BrK; inmediatamente se percibe un cambio profundo en el color, que vira hacia el rojo, al mismo tiempo que la fluorescencia disminuye de modo sensible. Si seguimos añadiendo gota a gota BrK, el aumento de color y el amortiguamiento de la fluorescencia prosiguen hasta que, al llegar a la gota diez u once, esto es, al alcanzar el punto de equivalencia, se observa cómo repentinamente la solución recupera el color amarillo rojizo y la fluorescencia propios de los iones de eosina.

La interpretación de todos estos fenómenos es la siguiente: al añadir la primera gota de BrK sobre el vaso que contiene el  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , se forma BrAg en cantidad tan exigua que la solución no pierde nada de su transparencia primitiva, pero con un desarrollo de superficie muy grande. Como en la solución hay un gran exceso de iones de plata, las partículas del sol de BrAg se cargan positivamente y atraen sobre ellas los iones negativos del anión de la eosina, y de aquí esta alteración en el color de la disolución y la disminución consiguiente de la fluorescencia. Al proseguir la adición de BrK, el fenómeno se acentúa; pero al rebasar el punto de equivalencia, es decir, al existir en la solución exceso de iones negativos Br, las micelas del sol se cargan negativamente, y al desplazar de su superficie los iones de eosina vuelven éstos a la solución, comunicándole el color y la fluorescencia del principio.

De lo que acabamos de exponer se evidencia que la manera de actuar de los indicadores de adsorción es muy distinta de la de los indicadores empleados

corrientemente en alcalimetría y acidimetría; también, aun cuando desempeñen el mismo papel que el cromato en el método de Mohr o que el alumbre férrico en el de Volhard, su comportamiento es muy otro que el de estos indicadores. El viraje en el método de Mohr se produce tan pronto como, precipitado todo el halógeno, se rebasa el producto de solubilidad del cromato de plata; su punto de viraje está, pues, condicionado por la concentración de los iones  $\text{CrO}_4^{2-}$ , de modo que, según el valor de ésta, así podrá llegarse al viraje antes o después de alcanzado el punto de equivalencia. En el método de Volhard, el punto final se consigue tan pronto como, eliminada toda la plata, el sulfocianuro libre actúa sobre el hierro formando el sulfocianuro férrico complejo, soluble y coloreado. Como se ve, tanto en uno como en otro método el indicador actúa químicamente, independientemente de la combinación precipitada, ocasionando al rebasarse el punto de equivalencia una combinación, soluble o insoluble, pero de coloración distinta, mientras que los indicadores de adsorción producen el viraje a expensas de la combinación formada, actuando sobre la superficie de ella, es decir, al producirse el fenómeno físico de la adsorción de la materia colorante en la zona limítrofe del sólido con la disolución.

Se infiere de todo lo dicho que, para que un colorante pueda actuar como indicador de adsorción o una reacción de precipitación pueda ser susceptible de valorarse con estos indicadores, es preciso que ambos reúnan unas ciertas condiciones, que sucintamente pueden concretarse así:

1.º La combinación prácticamente insoluble, formada durante la valoración, debe producirse con un desarrollo de superficie tal que su poder adsorbente para el colorante sea grande.

2.ª El colorante debe manifestar al estado libre un color distinto que al estado adsorbido; y

3.ª La máxima adsorción del colorante por el sol y su cambio de color deben coincidir con el punto de equivalencia.

Vemos, por tanto, que el problema de los indicadores de adsorción queda en definitiva reducido a un problema de acción de superficie; todos los factores que intervengan en los fenómenos de adsorción, aquellos influjos que exalten o menoscaben, tanto en el adsorbente como en el adsorbido, sus propiedades peculiares, las circunstancias que directa o indirectamente afectan al comportamiento de las reacciones de superficie, en una palabra, todo aquello que actualmente se sabe ejerce acción en los fenómenos de adsorción, habrá de tenerse en cuenta en un estudio profundo de nuestro problema. Se comprende que cuando en el problema fundamental, no obstante lo mucho investigado queda aún tanto por dilucidar, es natural que en el problema particular, que tan pocos años lleva de existencia, haya aún inexploradas muchísimas cuestiones.

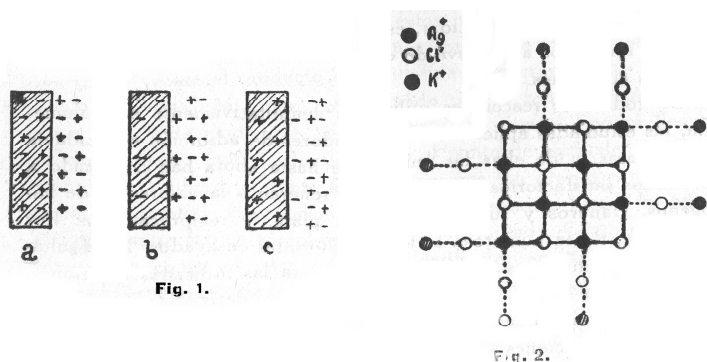
De todas las reacciones utilizables cuantitativamente en volumetría, las estudiadas aplicando los indicadores de adsorción son todavía muy escasas, y de ellas las únicas que hasta ahora han conducido a resultados satisfactorios son las que se refieren a la valoración de halógenos, cianuros y sulfocianuros con plata, y recíprocamente. Por otra parte, de la numerosa serie de colorantes ensayados, los resultados más concluyentes se han obtenido para las indicadas reacciones con colorantes ácidos, en especial del grupo de derivados halogenados de la fluorescencia que han sido los más estudiados por prestarse muy bien a investigaciones sistemáticas. A continuación vamos a exponer brevemente, el estado actual de la teoría general de los indicadores de adsorción.

**2. Mecanismo de la adsorción de iones por adsorbentes polares.**- Se ha señalado antes como condición necesaria para la aplicación del método, la de que la partícula precipitada tenga un desarrollo superficial grande; es decir, que el haluro de plata se

produzca coloide, Para darse cuenta del comportamiento de estas partículas coloidales en el seno de disoluciones de distinto carácter eléctrico, consideremos los tres casos posibles señalados por Fajans (3) y que esquemáticamente se representan en la figura 1.

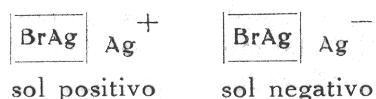
En **a** se representa una partícula polar neutra en el seno de una solución neutra; en **b**, la misma partícula cargada positivamente por adsorción de iones positivos y, finalmente, en **c**, una superficie negativa debido a la fijación de iones negativos.

Vemos, pues, que en la superficie de las partículas se forma una doble capa eléctrica, cuya génesis no puede atribuirse sólo a fenómenos electrostáticos. La idea de que su formación no consiste solamente en la intervención de sustancias extrañas, sino que deriva en parte de elementos que ya están presentes en la partícula misma e incluso toman parte en el revestimiento íntimo de ella, permite comprender muchos fenómenos. En efecto, gracias a los trabajos de Debye y Scherrer, se sabe hoy que muchos sistemas coloidales contienen partículas cristalinas en dispersión. Por los trabajos de Laue y Bragg se ha conocido la estructura espacial de las redes cristalinas; si extendemos ambas concepciones a los sistemas dispersos comprenderemos claramente la génesis de esta doble capa.



Tomemos como ejemplo el caso de un sol de bromuro de plata. Si el nitrato de plata y el bromuro potásico disueltos se mezclan estequiométricamente, no se obtiene un sol de  $\text{BrAg}$ , sino que éste se precipita; si operamos de manera que haya un exceso de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , resulta un sol de  $\text{BrAg}$  cargado positivamente, mientras que si, por el contrario, se emplea un exceso de  $\text{BrK}$ , el sol aparece con carga negativa. Estos hechos experimentales se deben a Lottermoser (4).

En ambos casos las micelas de  $\text{BrAg}$  coloide pueden representarse esquemáticamente de esta manera:



y ellas corresponden a lo que Fajans denomina «gránulos de plata» y «gránulos de halógeno»; la partícula neutra coloide, obtenida en el punto de equivalencia, constituiría el «gránulo equivalente».

Teniendo en cuenta lo dicho referente a la estructura cristalina de las micelas, podemos representar por el cuadrado central de la figura 2 la sección transversal de la red cristalina del  $\text{BrAg}$ . Los puntos negros indican los átomos de plata; los blancos, los de bromo. Obsérvese que un átomo de  $\text{Ag}$  del centro de la malla está rodeado de seis átomos de bromo, cuatro en el plano de la figura y los otros dos delante y detrás del mismo. En este caso, para saturar completamente la afinidad de un átomo de plata localizado en la superficie del cristal, se necesita un átomo de bromo, y es evidente que si la partícula de  $\text{BrAg}$  se encuentra en el seno de un líquido que contenga  $\text{BrK}$ , y por lo

tanto iones Br, tenderá a anexionarse uno por cada átomo de Ag situado en la superficie. Pero como a su vez este átomo de Br atrae hacia sí un átomo o ión de K, los iones  $K^+$  se dispondrán frente a frente de los iones Br, y esto repetido en todos los puntos de la superficie del cristal donde haya átomos de plata da origen a que en torno de la partícula se forme una doble capa eléctrica como esquemáticamente representa la indicada figura. En el caso en que el exceso sea de nitrato de plata, el razonamiento es el mismo, salvo que la doble capa está constituida por los iones de  $Ag^+$  que envuelven la partícula, mientras los iones  $NO_3$  se orientan hacia la solución. En este caso las micelas aparecen cargadas positivamente.

Se comprende que las fuerzas que ligen en el ejemplo considerado, los átomos de bromo de la solución a los átomos de plata de la superficie del cristal, no deben ser de la misma naturaleza que aquellas que atraen sobre los átomos de bromo adosados a la superficie los iones  $K^+$  existentes en la solución; en efecto, en este acercamiento no deben intervenir más que razones de electroneutralidad, mientras que en el otro caso, acaso sean del mismo orden que las que intervienen en el crecimiento de un cristal en el seno de su solución saturada. Puede hablarse, por tanto, aquí de una adsorción selectiva.

Sin embargo, la adsorción de iones por las partículas del sol no es sólo de este carácter; depende también de la solubilidad de la combinación que forme uno de los iones propios de la red cristalina con el ión adsorbido, de tal modo, que se puede enunciar como general la siguiente regla confirmada experimentalmente: «La adsorbilidad de iones análogos aumenta al disminuir la solubilidad de la combinación que éstos forman con el ión de carga contraria del adsorbente.»

Como iones análogos se comprende por una parte los iones



y por otra los iones colorantes fluoresceína, eosina, eritrosina, etc., etc., en los que las solubilidades de las sales de plata correspondientes disminuyen de izquierda a derecha.

Estudiemos ahora brevemente la distinta adsorbilidad de estos citados aniones y sus influencias recíprocas.

**3. Distinta adsorbilidad de iones-colorantes y halogenoiones y su influencia recíproca.-** A consecuencia de la adsorción selectiva mencionada antes, no todos los colorantes son adsorbidos igualmente por los haluros de plata. La eritrosina, por ejemplo, es más fuertemente adsorbida que la eosina, tanto por el yoduro como por el bromuro de plata, según pudo demostrar Fr. Pruckner (5) en medidas realizadas con IAg obtenido en punto de equivalencia (gránulo equivalente). Como es bien visible en la figura 3, en toda la región de la concentración experimentada, la cantidad molar de eritrosina adsorbida es mucho mayor que para la eosina, y esto tiene validez aun en la región de saturación, donde las cantidades de colorante adsorbidas, expresadas en  $10^{-7}$  moles por un gr. de IAg, están en relación de 17,4 : 4,3.

También los gránulos equivalentes de BrAg adsorben una cantidad más notable de eritrosina que de eosina, lo que confirma al mismo tiempo la regla antes mencionada, ya que la solubilidad de combinación del ión eritrosina con el ión de signo contrario del IAg o BrAg es aproximadamente unas 50 veces más pequeña que la del eosinato de plata.

Si en la solución, junto al colorante, existe un electrolito, la adsorción del ión de aquél está condicionada en gran medida por la preferencia que el adsorbente tenga por el anión o el catión del electrolito; cuando a la red cristalina se adosa el anión del electrolito, la superficie de la micela se carga negativamente y ejerce sobre el anión del colorante una acción repulsiva. De la misma manera, una vez adherido a la superficie de la partícula el anión del colorante, actúa éste sobre el del electrolito de modo que ambos aparecen en competencia, y la adsorción de cada unión dependerá, no sólo de la



De todo lo que venimos diciendo, se deduce que para hacer posible la valoración de un halógeno con sal de plata en presencia de un colorante ácido con una exactitud, al menos, del 0,1 por 100, es preciso llenar las siguientes condiciones: Para un cambio en la composición de la solución, comprendido entre un exceso del 0,1 por 100 tanto del halogenoion como del  $\text{Ag}^+$ , debe pasar de la disolución a la superficie del sólido y con

visible cambio de coloración, la mayor parte del colorante empleado, en una proporción del orden de magnitud aproximadamente del 0,1 por 100 de la totalidad del haluro de plata formado.

**5. Curvas de valoración.**-En el empleo de un colorante como indicador de adsorción, hay que considerar dos casos extremos:

1.º Que el colorante sea adsorbido por el «gránulo equivalente» en cantidad muy pequeña.

2.º Que la adsorción del colorante por el «gránulo equivalente» sea, por el contrario, muy grande.

Supongamos que para el primer caso la adsorción es igual a 0 y que ésta aumenta al aumentar el exceso de  $\text{Ag}^+$ , llegando al 75 por 100 para un exceso de  $\text{Ag}^+$ , del 0,1 por 100. La representación ideal de este proceso de adsorción viene dada por la curva A (izquierda) de la figura 5. Supongamos, por el contrario, que la adsorción al principio es del 100 por 100 y que por el exceso de iones halógeno el colorante se desplaza en una proporción tal que llega al 75 por 100 para un exceso de  $\text{X}^-$  del 0,1 por 100; su representación la da la curva A (derecha) de la misma figura. Entre estos dos casos límites se encuentra el caso ideal medio en el que el desplazamiento o la adsorción de colorante entre un exceso del 0,1 por 100 de  $\text{X}^-$  o  $\text{Ag}^+$ , alcanza al 75 por 100; la curva que se obtiene en este caso (figura 5 B) es exactamente de igual trazado que las que se obtienen en los análisis de neutralización y precipitación y ella demuestra cómo por un exceso del 0,1 por 100, tanto de  $\text{X}^-$  como de  $\text{Ag}^+$ , hay una variación en la adsorción del colorante que va del 10 al 90 por ciento.

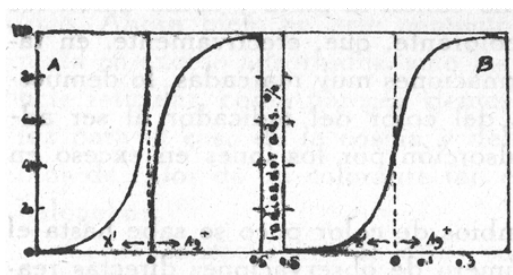


Fig. 5.

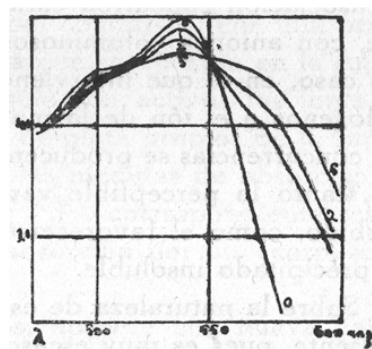


Fig. 6.

En la mayoría de los casos reales, este trozo de la curva no es tan escarpado, dependiendo su inclinación, no sólo de la naturaleza del colorante, sino de la acción desplazante o adsorbente que sobre él ejercen iones de igual carga o de carga contraria.

**6. Sobre el cambio de color en la adsorción.**-Recordemos que una de las condiciones necesarias para que un colorante sea utilizable como indicador de los que venimos estudiando, es que la adsorción en el momento de la equivalencia tenga lugar con cambio de color. Este cambio indudablemente está relacionado con el fenómeno, muy extendido, de las modificaciones que en sus propiedades ópticas, por ejemplo, adsorción de luz, refracción, espectros Raman, etc., etc., experimentan aquellos iones sometidos a campos de fuerza intensos, procedentes de los iones circunvecinos con carga eléctrica contraria.

Se debe al mismo Fajans (11) una teoría general sobre la mutua influencia que los sistemas electrónicos iónicos ejercen en la producción de color, en la que para evitar el auxilio de hipótesis superfluas se habla en general de una «deformación de capas electrónicas». Gracias a esta suposición se han podido establecer numerosas regularidades entre el color de muchas combinaciones, especialmente inorgánicas, y la acción «deformante» o «deformable» de los iones que las integran, relaciones en las que

ahora no podemos entrar, pero de las que destacaremos, por lo que se refiere a nuestro problema, la siguiente: La alteración de los sistemas electrónicos es tanto más intensa cuanto en su asociación concurren cationes pesados sin configuración de gas noble, con aniones voluminosos fácilmente deformables. Y este es nuestro caso, en el que intervienen como catión la plata y como anión los halógenos o el ión de la materia colorante, que, efectivamente, en tales concurrencias se producen deformaciones muy marcadas, lo demuestra, tanto la perceptible variación del color del indicador al ser adsorbido, como el favorecerse la adsorción por los iones en exceso en el precipitado insoluble.

Sobre la naturaleza de esos cambios de color poco se sabe hasta el presente, pues es muy escaso el número de observaciones directas realizadas con este fin. A H. Schneller (12) y M. Farnsworth (13) se deben unas investigaciones muy interesantes sobre la absorción de luz de algunos colorantes adsorbidos en determinadas condiciones por soles de IAg. Resumiremos algunas de sus conclusiones, refiriéndonos al caso de la floxina (sal sódica de la tetracoloro (P), tetrabromo (R), fluoresceína), representando en la figura 6 las curvas de adsorción de una solución acuosa de floxina en relación con otras de igual concentración inicial de colorante en presencia de IAg coloide y con cantidades crecientes de exceso de iones  $\text{Ag}^+$ . Como puede verse, a consecuencia del aumento progresivo de la adsorción, en las distintas curvas, el máximo de adsorción de luz del ión colorante disuelto a  $538 \text{ m}\mu$ , disminuye también de modo progresivo, extendiéndose cada vez más la adsorción de luz hacia las ondas largas.

Un análisis más profundo de las curvas, enseña que éstas pueden interpretarse como suma de dos bandas de absorción, de las cuales una es idéntica a la del anión disuelto, mientras que la otra, de onda más larga, posee un máximo a  $562 \text{ mn}$ . El hecho de que todas las curvas trazadas en la indicada figura se corten en un punto que corresponde a la longitud de onda  $550 \text{ mn}$ ., en el cual el coeficiente de extinción de ambas bandas es el mismo, es la más clara demostración de que el colorante, en su aspecto óptico, se halla en un estado análogo en una o en otra banda, de modo que la absorción de luz en la indicada longitud de onda depende únicamente de la cantidad total de colorante, siendo independiente de las posiciones relativas correspondientes a ambos estados.

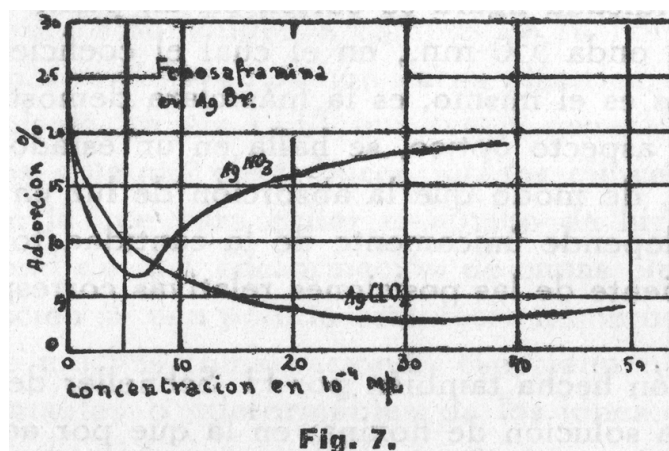
La observación hecha también por H. Schneller de que la curva de adsorción de una solución de floxina, en la que por adición de  $\text{N}_3\text{Ag}$  de concentración suficiente para rebasar el producto de solubilidad del floxinato de plata, éste se precipite coloide, sea idéntica a la curva 5 de la figura 6, debe interpretarse en el sentido que un cambio de color tiene sólo lugar cuando el cromóforo del colorante tiene una orientación adecuada frente a los iones de plata que se asientan en la superficie. Ahora bien, en este contacto, no sólo son activos los iones de plata en exceso adsorbidos, sino los iones de plata propios de la superficie reticular, como parecen demostrarlo las medidas de absorción de luz para el caso de la eosina y del  $\text{ClAg}$  y los correspondientes cambios de color de un colorante ión en su adsorción por un «corpúsculo halógeno».

Como consecuencia de estos contactos, aparece una nueva banda de absorción característica en los iones Ag y colorante, la deformación que tiene lugar aquí en las capas electrónicas de los iones interesados podría atribuirse a la existencia de una nueva unión homeopolar entre los mismos.

**7. Sobre los indicadores de adsorción básicos.-** Todas las consideraciones teóricas desarrolladas hasta ahora sobre la actuación de los indicadores de adsorción, se han referido únicamente a colorantes ácidos, en especial a los derivados halogenados del grupo de las fluoresceínas, que se prestan muy bien para investigaciones sistemáticas. Sin embargo, pueden asimismo aplicarse a colorantes básicos, si bien la base experimental se reduce hasta ahora a investigaciones aisladas.



Como el componente activo de un colorante es el cation, se invierte naturalmente el sentido de todas las consideraciones anteriores, esto es, que la adsorción del indicador está perjudicada por la carga positiva del adsorbente y favorecida por las negativas. La figura 7 puede servir como ejemplo de la adsorción de la fenosafranina por el CIAg y BrAg, respectivamente.



Consideremos más de cerca el caso de la fenosafranina, que en muchos aspectos ocupa una posición excepcional entre los indicadores de adsorción estudiados hasta ahora, no estando condicionada esta particularidad por la naturaleza básica de la Fenosafranina, pues la Rodamina 6G presenta un comportamiento análogo a los colorantes ácidos (Hassel) (14); que con este colorante se pueda valorar perfectamente plata con bromuro, pero no con ioduro, está cimentado en que la curva de desplazamiento del sistema IAg-Rodamina 6G tiene un trazado muy tendido.

En todos los casos estudiados hasta el presente los indicadores de adsorción están caracterizados por las propiedades siguientes:

1.º En el paso, durante la valoración de un pequeño exceso de precipitado, cargado idénticamente que el colorante ión, a un pequeño exceso del componente cargado opuestamente, tiene lugar un aumento notable de la adsorción.

2.º El viraje está condicionado por la variación de color del ión colorante al pasar del estado disuelto a aquel en que es adsorbido por la presencia de un exceso de iones cargados con signo contrario.

La valoración de bromuros con nitrato de plata empleando fenosafranina como indicador, estudiada por H. M. Weir (15), no puede referirse a ninguno de estos dos tipos, pues en oposición al primero se necesita un exceso muy notable de  $\text{Br}^-$  o  $\text{Ag}^+$  para ocasionar una variación esencial de la adsorción de este colorante básico. Como demuestra la figura 7, en el «gránulo equivalente» de BrAg se adsorbe un 33 por 100 de fenosafranina, y es necesaria una cantidad seis veces molar de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  para desplazar el colorante a la mitad. Además, en oposición al segundo, no aparece por adsorción del colorante en la región de iones  $\text{Br}^-$  en exceso ninguna variación esencial en el color, siendo la solución y el adsorbido rojos. El viraje al color azul tiene lugar sobrepasado el punto de equivalencia con exceso de iones Ag y va acompañado de un desplazamiento del colorante de la superficie del sol, si bien muy pequeño, bastando en efecto una gota de solución 0,2 n. para producir el viraje del rojo al azul inversamente. La variación del color, que, como demuestran ensayos especiales, sólo lo experimenta el colorante adsorbido en la superficie de BrAg, resulta evidentemente cuando al sistema BrAg-fenosafranina se adhieren iones  $\text{Ag}^+$ .

A esta condición necesaria, pero no suficiente para llegar al viraje, hay que añadir que también deben intervenir los iones  $\text{NO}_3$ , pues el viraje al azul sólo resulta si se

valora  $\text{NO}_3\text{Ag}$  o si valorando con  $\text{SO}_4\text{Ag}_2$  o  $\text{ClO}_4\text{Ag}$ , se añaden iones  $\text{NO}_3^-$ . Evidentemente, el color azul depende de un complejo de fenosafranina y  $\text{NO}_3\text{Ag}$  adosado al  $\text{BrAg}$ .

**8. Algunas indicaciones para la práctica del método. Determinación de ioduros en presencia de cloruros.-** Se ha dicho varias veces en el curso de este trabajo, la necesidad de que la combinación formada se manifieste coloide y que la adsorción y el viraje coincidan en el punto de equivalencia. En la práctica, aun cuando en muchos casos esto último se verifica, pero no siempre, en las proximidades del punto de equivalencia, el precipitado se mantiene al estado de sol, según que la combinación coagule o no, los resultados serán algo distintos y el viraje tendrá lugar en partes distintas de este sistema heterogéneo, pues en unos casos será el sólido sedimentado en el fondo y en otro; en el sólido mantenido en la suspensión.

En relación con esta cuestión, todos los casos posibles pueden reducirse a los cinco siguientes:

1.º Que la mayor parte del sólido llegue al punto de equivalencia todavía en forma de sol, de modo que el viraje se aprecia aparentemente como en una fase única.

2.º Que, precisamente en el punto de equivalencia, el sol coagule adsorbiéndose o desadsorbiéndose simultáneamente el colorante. En este caso el papel del colorante se reduce más bien a una acción reguladora de la coagulación.

3.º Que la mayor parte del sol coagule poco antes del punto de equivalencia; entonces el viraje sólo tiene lugar al pasar el colorante de la solución al precipitado, o viceversa.

4.º Antes del punto final de la valoración el precipitado está francamente bien separado; entonces el viraje se observa, en la solución transparente que sobrenada y consiste simplemente en una variación en la intensidad de coloración del indicador por su cambio de concentración.

5.º Que el cambio de color se observe en el mismo precipitado.

Este es un caso muy raro sólo observado hasta ahora en la fenosafranina, la cual presenta sus dos tonos de viraje en estado adsorbido.

Como se comprende, el producirse uno de estos casos depende de muchas circunstancias: Depende, en primer lugar, de la concentración, de la naturaleza del colorante y de su acción protectora; depende asimismo de la naturaleza del medio y, según las condiciones en que la determinación se verifique, se podrá, entre ciertos límites, llevar el viraje a cualquiera de los casos considerados, especialmente los tres primeros. Así Kolthof (16), haciendo uso de la dextrina como protector, ha podido mantener los halogenuros de plata en forma de sol hasta el punto de equivalencia y realizar, por tanto, su valoración exactamente, como corresponde al caso primero discutido. El grado de precisión obtenido, como se comprende, será distinto según los casos.

Al tratar de la adsorción de un colorante por un determinado sol, vimos la influencia que ejercen los distintos halógenos en la cuantía de esta adsorción. En el caso concreto, por ejemplo, de la eosina y un haluro de plata, ya cualitativamente, puede apreciarse que la eosina adsorbida por el haluro es desalojada de la superficie de éste casi en su totalidad, por el exceso de iones de  $\text{I}^-$ , mientras que, por el contrario, lo es apenas o sólo parcialmente por los iones  $\text{Cl}^-$ ; esto tiene un interés práctico grande, puesto que permite entrever la posibilidad de llevar a cabo una determinación de  $\text{I}^-$  aun en presencia de  $\text{Cl}^-$ , siempre que se manifieste un perceptible cambio de viraje. En efecto, la experiencia ha demostrado que esta determinación es perfectamente realizable y que hasta un cierto límite los resultados logrados en presencia de  $\text{Cl}^-$  son prácticamente regulares; únicamente resulta que en una proporción en las cantidades molares de  $\text{ClK} : \text{IK} = 1 : 1$

el viraje no corresponde exactamente a las cantidades equivalentes de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{I}^-$ , sino que hay un exceso en el consumo de  $\text{Ag}^+$  alrededor del 1 por 100, según hemos podido comprobar nosotros recientemente (17). Este exceso en el gasto de  $\text{Ag}^+$  se debe indudablemente, no sólo a la adsorción de iones  $\text{Cl}^-$  por la superficie del sol, sino a la retención del  $\text{ClAg}$  formado por el sol de  $\text{IAg}$ , que acaso lo incorpore a su red cristalina (18). En apoyo de ello está el hecho señalado por Kolthof (1) de que este exceso en el consumo de  $\text{Ag}$  se pueda aminorar notablemente verificando la valoración en presencia del carbonato amónico que disuelve el  $\text{ClAg}$ .

**9. Colorantes utilizables como indicadores.-** De todos los colorantes empleados por Fajans y Wolf (8) como indicadores de adsorción, los que han dado resultados más claros en la valoración de los halógenos con iones de plata o recíprocamente, han sido hasta ahora los derivados ácidos de la fluoresceína, cuyo comportamiento para los halogenoiones que se indican aparece resumido en la tabla adjunta, en la que los signos (+ +) (+) y (-) marcan el grado de aplicabilidad del colorante y S la solubilidad de la sal de plata del colorante en M/L.

Todos los demás colorantes ensayados por dichos autores pueden clasificarse, excluyendo las rodaminas y violaminas básicas y anfoterar, en dos grandes grupos:

Colorante	Cl Br I		
	S	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-8}$
Fluoresceína.....	$10^{-4}$	++	++ ++
Dimetil (R) fl.....		++	+ ++
Dicloro (P) fl.....		+	+ ++
Floxina.....		—	+ ++
Dibromo (R) fl.....		—	++ ++
Dicloro (P) tetrabrom (R) fl..		—	+ ++
Eosina.....	$5 \cdot 10^{-5}$	—	++ ++
Diyodo (R) fl.....		—	— ++
Dimetil (R) diyodo (R) fl.....		—	— ++
Rosa bengala.....	$10^{-6}$	—	— ++
Eritrosina.....	$1 \cdot 10^{-6}$	—	— —

A) Colorantes de distintas clases todos aplicables. En ellos se presenta un viraje claro (cambio de color) al pasar de un exceso de iones halógeno a un exceso de iones plata, como por ejemplo:

Colorante	Halogeno	Viraje
Tropeolina.....	Cl, Br, I	Amarillo-rojo.
Rojonaftol S.....	I	Naranja - azulrosado.
Azulcromo R.....	Br, I	Rojo-rojoazulado.
Rojo Congo.....	I	Rojoazulado-rojo.
Cristal violeta....	Cl	Rojo-violeta.
Fuchina S.....	I	Rojo-rojoazulado.
Azocarmín BX.....	I	Naranja - azulrosado.

B) Colorantes de distintas clases no utilizables, que a su vez pueden clasificarse en los grupos siguientes:

1.º Colorantes cuyo color en presencia de soles de plata (haluros) es el mismo, tanto en exceso de  $\text{Ag}^+$  como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ . Ejemplos: p-nitrofenol. - Negro palatino 4B.- Benzopurpurina.- Oxaminvioleta.- Verde metileno.- Azul Victoria B.- Azul metileno. BG.- Amarillo quinolinia, etc., etc.

2.º Colorantes que en presencia de soles de plata (haluros) muestran un débil cambio de color, según que exista en la solución un exceso de iones  $\text{Ag}$  o  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  o  $\text{I}$ .

Ejemplos: Amarillo naftol S.-Amarillo puro. - Metinaranja. - Vesuvina.- Orange II.- Ponceau 2 R.- Azul oxamina B., etc., etc.

3.º Colorantes que en presencia de sales de plata presentan un fuerte cambio de color, según que la solución contenga exceso de iones Ag o Cl, Br, I. El viraje, sin embargo, es inadecuado para la valoración.

Alizarina GI.- Alizarina V.- Auramina O.- Fuchina IA.- Fenoltaleína.- Rojo tiacina R.- Galocianina.- Safranina T.- Rojo neutro, etcétera, etc.

**10. Aplicaciones especiales del método.-** Aparte la valoración de halógenos por iones plata o recíprocamente, que es donde hasta ahora el método de los indicadores de adsorción de Fajans ha encontrado mayor utilización, hay que citar asimismo las valoraciones siguientes:

Valoración de	Con	Indicador	Viraje
CNS-.....	Ag+	Fluoresceína.....	Amarillo verdoso-rosa
		Eosina.....	» » »
NCS-.....	Ag+	Fluores. ....	Am. verd-rosa (19).
Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> ....	As+	Fluores.....	(20)
Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> ....	Pb++	Alizarinsulfonato sódico.	Amari-rosa (21).
Pb++.....	CrO <sub>4</sub> =	Oitrocromo T.....	Incoloro-rojo.
Hg <sub>2</sub> ++.....	Cl, Br	Azulbromofenol.....	Lila-amarillo (22) (23).

Madrid, marzo 1940.

## BIBLIOGRAFIA

- (1). Koltföff.- Zs. f. analyt. Chem. 70,369 (1927).
- (2). Fajans y Hassel.-Zs. f. Elektrochem. 29.495 (1923).
- (3). Fajans.-Adsorptionsindikatoren für Fällungstitraktionen. 2.<sup>a</sup> ed. 1937, página 179.
- (4). Lottermoser.-J. Prakt. Chem. 72,39 (1905).
- (5). Fajans. Loc. cit. (3), pág. 194.
- (6). Dehio, Über die Adsorption von Farbstoffen der Fluoresceinreihe an kolloidalen Silberhalogeniden. Munich. Inaug. Dis. 1926.
- (7). Wolker. Adsorption von Eosin und Erythrosin an kristallisiertem, Silberbromid. Inaug. Dis, Munich. 1927.
- (8). Fajans y Wolff. Zs, f. anorg. Allgem. Chem. 137,221 (1924).
- (9). Citado por K. Fajans. loco cit. (3). J. Russ. Phys, Chem. 1930 (en ruso).
- (10). Santos y Portillo.- An. Soc. Españ, F. Q. T. XXXVII, 91 (1940).
- (11). Fajans. y Joos.- Die Naturwissenschaften. 1924.
- (12). Scheneller. Ionenadsorption an salzartigen Verbindungen und die damit verbundene Änderung der Lichtabsorption, Inaug. Dis. Munich. 1931.
- (13). Fajans. Loc. ed cit. (3) etc. 1937.
- (14). Hassel. Kolloidzeitschrift. 34,304 (19-24).
- (15). Weir. Über den Einfluss fremder auf die Farbstoffadsorption an Salzen. Inaug. Dis. München. 1926.
- (16). Koltföff. - ZS. f. analyt. Chem, 71,235 (1927).
- (17). Portillo. Rev. Acad. de Ciencias de Madrid. T. I, pág. 1936.
- (18). Portillo loc. cit. (17). Fajans. Loc. cit. (3), pág. 213.
- (19). Ripau. Zs. f. analyt. Chem. 94,335 1(1933). 104 (1936).

- (20). Berry y Durant. The analyt. 55,613 (1930).
- (21). Burstein.-Zs. f. analyt. Chem. 164,219 (1927).
- (22). V. Zomborg.- Zs. f. anorg. Chern. 215,255 1(1933).
- (23). Kolthoff.- Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 1881, 1934.

NOTA.-El presente trabajo, presentado con ligeras variantes en la sesión del 21 de mayo de 1936, como Discurso de recepción en la Real Academia de Farmacia, se perdió durante su impresión en julio de 1936; al rehacerlo ahora, se ha procurado ponerlo al día y de allí el que aparezcan algunas citas bibliográficas posteriores a la fecha de su lectura.